

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62256412  
PUBLICATION DATE : 09-11-87

APPLICATION DATE : 30-04-86  
APPLICATION NUMBER : 61099753

APPLICANT : TOHOKU METAL IND LTD;

INVENTOR : FUJIWARA TERUHIKO;

INT.CL. : H01F 1/08 C22C 38/00

TITLE : PERMANENT MAGNET WITH PROMINENT RESISTANCE TO OXIDATION

ABSTRACT : PURPOSE: To improve characteristics and resistance to oxidation of a permanent magnet by carrying out a chemical conversion coating treatment for the permanent magnet which is obtained by performing a hot pressure formation of mixed powders or pressed green compacts consisting of magnetic powders and non-magnetic metal powders where phases of  $R_2Fe_{14}B$  are treated as the main phases.

CONSTITUTION: The surface of permanent magnet of  $R_2Fe_{14}B$ -M systems is coated with a chemical conversion coating of resistance to oxidation, where such a magnet is obtained by forming mixed powders or their green compacts under hot pressure at the temperature range 300~1100°C: among the mixed powders, one of which is alloy powders comprising the following distribution ratios shown by an atomic percentage; 10~20% R (R represents a rare earth element containing Y), 5~15% B as well as Fe ratios composed of remaining percentages and the other of which is powders of non-magnetic elements M having percentages shown by volume distribution ratios; 0~10% (0 is excl.). In such a case, M indicates a sort or two sorts or more of elements such as Zn, Al, Si, In, Ga, Ge, Sn, Te, Cu, and Pb or compounds among these elements, alloys of the above and rare earth elements as well as alloys of the above elements and B. Thus the magnet improves its resistance to oxidation by decreasing R-rich phases in the magnet and providing resistance to oxidation maintained by chemical conversion coatings.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-256412

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月9日

H 01 F 1/08  
C 22 C 38/00

3 0 3

7354-5E  
D-7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性に優れた永久磁石

⑯ 特 願 昭61-99753

⑰ 出 願 昭61(1986)4月30日

⑱ 発 明 者	大 塚	努	仙台市郡山6丁目7番1号	東北金属工業株式会社内
⑱ 発 明 者	大 槻	悦 夫	仙台市郡山6丁目7番1号	東北金属工業株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 々 木	欣 也	仙台市郡山6丁目7番1号	東北金属工業株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 原	照 彦	仙台市郡山6丁目7番1号	東北金属工業株式会社内
⑲ 出 願 人	東北金属工業株式会社			仙台市郡山6丁目7番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 芦 田 坦			外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性に優れた永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 原子百分率で10～20%のR(ここでRはYを含む希土類元素)、5～15%のB、残部Feより成る合金粉末と、体積構成比で0～1.0%(0は含まず)の非磁性元素Mの粉末との混合粉末またはその成形体を300～1100℃の温度下で、熱間加圧成形して得られる $R_2Fe_{14}B$ -M系永久磁石(MはZn, Al, S, In, Ga, Ge, Sn, Te, Cu, Pbの一種又は二種以上の元素、又はこれら元素間の化合物、これら元素と希土類元素との合金、及びこれら元素とBとの合金を示す。)の表面に耐酸化性化成皮膜を被覆してなることを特徴とする希土類-鉄系永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はYを含む希土類元素(以下Rと略記する)とFe、Bより成る金属間化合物及び非磁性元素Mより成る $R_2Fe_{14}B$ -M系磁石材料において、その耐酸化性を改善した $R_2Fe_{14}B$ -M系磁石材料に関するものである。

〔従来技術〕

R-Fe-B系永久磁石の文献として、特開昭59-46008号公報や日本応用磁気学会、第35回研究会資料(昭59年5月)などの焼結法によるもの、超急冷(メルツスピニング法による)物質の焼鈍法によるもの(特開昭60-100402)、射出成形法及びギント磁石法によるもの(特開昭59-219904)などが挙げられる。これらの中で、焼結法による永久磁石が最も高い磁気特性を有し、現在市販されているSm-Co系磁石の代替として広がりつつある。

この焼結法によるR-Fe-B系磁石は、R-Fe-B系合金粉末成形体を常圧焼結法により得る方法であり、その焼結法はSm-Co系永久磁石の製造で確立

した技術を、適用したものである。

この常圧焼結法により R-Fe-B 系永久磁石を製造する場合、その緻密化は、高 Nd 相（液相）の出現に伴う液相焼結によって成される。それ故、焼結体中には磁性相であり主相である  $R_2Fe_{14}B$  相、非磁性相である B 富相、酸化物相の他に液相成分相である R 富相が存在する。一般に本系磁石合金では、これら各相の存在比に対応して磁石特性（特に  $Br$ 、 $(BH)_{max}$ ）は変化する。現状のプロセスにより得られる焼結体中で、これら非磁性相の体積構成比は約 10% 以上である。

また、常圧焼結の場合には、充分な緻密化を得るためには、液相成分を体積構成比で 5% 以上必要とするため、常圧焼結により得られる磁石特性には限界があった。さらに R-Fe-B 系磁石の常圧焼結は 900~1200℃ という高温で行なわれるため、収縮率が大きく、焼結体表面に変質相を生ずるため、寸法精度による歩留りにも限界がある。

#### 〔従来技術の問題点〕

この焼結法による R-Fe-B 系永久磁石は、大気中

#### 2) 製品寸法精度向上による歩留り向上

#### 3) 磁石中の R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相を低減させ、本来化成皮膜の持つ耐酸化性を付与することによる磁石の耐酸化性の向上

を実現した磁石材料を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は R-Fe-B 系磁性粉末と、体積構成比で 0~10%（0 は含まず）の非磁性金属粉末との混合粉末またはその成形体を熱間加圧成形することを特徴とする。ここで非磁性金属は、粉末、あるいは磁性粉末への物理及び化学的表面被覆層のいずれでもよい。また、熱間加圧成形は、いわゆるホットプレス、熱間静水圧プレス、押し出しのいずれでも可能であるが、製品寸法精度の点よりホットプレス、押し出しが適している。

すなわち、本発明では

- 1) 非磁性金属を用いて、加圧成形することによる緻密化の促進
- 2) 磁性粒子を滑らかな界面で包み込むことによ

て極めて酸化し易い希土類元素や Fe を含有し、特に金属組織中に R 富相が存在するため、この R-Fe-B 系磁石と磁気回路などの装置に組み込んだ場合磁石の酸化による特性の劣化、バラツキが生ずる。又、磁石より発生する酸化物の飛散による周辺部品への汚染の問題があった。これら耐食性改善の文献として特開昭 60-63903 号公報などが挙げられる。これら文献には焼結して得られた R-Fe-B 系磁石表面に耐酸化性の化成皮膜を形成することについて述べてある。しかしながら、この文献による耐酸化性改善においても、その処理工程中に多量の水を使用するため、処理工程中に特に R 富相が酸化する恐れがあり耐酸化性が充分とは言い難い。

すなわち、本来化成皮膜の持つ耐酸化性を R-Fe-B 系磁石に付与することは極めて困難であった。

本発明は、これら問題点を解決するもので、その目的は、

#### 1) 非磁性金属結合相量の低減による特性向上

る磁石の高保磁力化

#### 3) 熱間加圧成形を用いることにより非磁性相の流動及び磁性相の塑性変形を利用した非磁性相との反応の抑制の両者に起因する $Br$ の向上

#### 4) 磁石中の R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相を低減させることにより、化成皮膜が本来持っている耐酸化性を磁石製品に付与することによる耐食性の向上

以上の機能により製品寸法精度が高く、高い磁石特性を有し、しかも耐酸化性に優れた磁石材料を提供することができる。

本発明が適用される永久磁石材料は、一般式



で示されるが、ここで式中の R は Y を含む希土類元素のうち、一種又は二種以上が用いられる。また (1) 式において、

$$0.65 \leq x \leq 0.85, 0.05 \leq y \leq 0.15, 0 < i \leq 1.0$$

である。Fe の量が多すぎると  $Br$  は向上するものの  $H_c$  は極端に低下し、少なすぎると  $Br$  の低下により  $(BH)_{max}$  は減少するため、 $0.65 \leq x \leq 0.85$  とした。B は磁石特性の向上に著しい効果をもたらす

が、0.15を超えると特性劣化を生ずるため、 $0.05 \leq y \leq 0.15$ とした。また、非磁性金属Mは量が多すぎるとBrの低下が著しく、本発明の目的に合わないため、体積組成比で $0 < i \leq 10$ とする。(1)式で示される磁石材料は $R_{1-x-y}Fe_xB_y$ の組成を有する粉末と非磁性金属元素及び合金(M)粉末の混合粉末、又は圧粉体を $300 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲にて、 $5 \sim 5000 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下で熱間加圧成形を行うことにより製造される。ここで熱間加圧成形時の温度を $300 \sim 1100^\circ\text{C}$ としたのは、 $300^\circ\text{C}$ 未満では成形体の十分な緻密化が図れず、 $1100^\circ\text{C}$ 以上ではR-Fe-B系磁性粒子の粒成長、及びこの磁性相と非磁性元素又は合金との反応が顕著となり良好な磁石特性が得られないためである。また、熱間加圧成形圧力は $5 \text{ kg/cm}^2$ 未満では成形体の十分な緻密化が図れないため $5 \text{ kg/cm}^2$ 以上とする必要がある。さらに、上記製法により製造された磁石材料に耐酸化性を付与するため、化成処理を行う。この化成処理は従来の工業上で用いている方法を用いればよく、リン酸亜鉛、リン酸

$10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ の試験片を切り出し、リン酸マンガン、リン酸亜鉛、クロム酸塩処理を行った。これら化成処理膜の膜厚を測定したところリン酸マンガンで $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 、リン酸亜鉛で $5 \sim 9 \mu\text{m}$ 、クロム酸塩で $2 \sim 4 \mu\text{m}$ であった。この試験片及び比較のために上記ホットプレスにて得られた試料(リン酸塩処理なし)と焼結法により得られた $Nd_{1.5}Fe_{7.8}B_7$ の組成を有する焼結磁石にリン酸マンガン処理した試験片の磁石特性及びこれら試験片を、SS-41板にアラルダイトAV-138(主剤)、HV-998(硬化剤)(いずれも商品名)を用いて接着した後、剪断加圧試験による接着強度試験結果を第一表に示す。またこれら試験片を3時間の5%塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)した結果を第二表に示す。

以下余白

マンガン等のリン酸塩処理、クロム酸塩処理等の化成処理でよい。この化成被膜の膜厚は、膜強度、コスト面、耐食性の面よりリン酸塩被膜の場合は $5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、クロム酸塩処理の場合は $1 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、これら化成被膜の上に、樹脂等のコーティングを行うことも可能である。

以下、その実施例について述べる。

#### <実施例-1>

純度95%以上のNd-Fe-Bを用いて、アルゴン雰囲気中で高周波加熱により $Nd_{1.5}Fe_{8.1}B_6$ の組成を有する $Nd_2Fe_{14}B$ 相を主相とするインゴットを得た。次に、このインゴットを粗粉碎した後ボールミルを用いて、平均粒子径約 $4 \mu\text{m}$ に湿式粉碎した。この粗粉末に純度99.9%以上のAl粉末を5vol%の比率で加え、ボールミルにて均一分散混合した。得られた微粉末を $20 \text{ kOe}$ 磁界中にて $1.0 \text{ t/cm}^2$ の圧力で成形後、真空中 $600^\circ\text{C}$ 前後の温度下で $1.0 \text{ t/cm}^2$ の圧力で15分間ホットプレスした。次に、上記方法により得られた磁石材料より

処理	組成	磁石特性			接合強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )
		Br (KG)	$(BH)_{\text{max}}$ (MGOe)	$(H_c)_{10}$ (kOe)	
無処理	$Nd_{1.5}Fe_{7.8}B_7$	12.8	39.5	10.2	320
リン酸マンガン		12.8	39.0	10.6	250
無処理	$Nd_{1.5}Fe_{7.7}B_{5.7}Al_{4.6}$	14.0	47.0	12.8	315
リン酸マンガン		14.0	46.6	12.5	292
リン酸亜鉛		14.1	47.2	13.0	301
クロム酸塩		14.0	47.0	12.5	274

以下余白

第二表

処 理 膜	組 成	試 験 結 果
無 処 理	焼結法による	全面に赤さび発生
リン酸マンガン	$Nd_{15}Fe_{78}B_7$	全面に赤さび発生
無 処 理	ホットプレスによる	全面に赤さび発生
リン酸マンガン		ごくわずかに赤さび
リン酸亜鉛		ごくわずかに赤さび
クロム酸鉛		変化なし

第一表、第二表により、本発明による磁石は、耐酸化性に優れており、さらに高い磁石特性を有していることがわかる。

〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によれば、 $R_2Fe_{14}B$ 相を主相とする磁性粉末と、非磁性金属粉末より得られる混合粉末又は圧粉体を熱間加圧成形を行い得られる磁石に、耐酸化性に優れた化成処理を行うことにより従来の焼結法により得られるR-Fe-B系磁石よりも高い磁石特性を有し耐酸化性に優れた永久磁石を得ることができる。

さらに、従来の焼結法に比べ低温で成形体の緻密化が図れ製品寸法精度向上が実現できるため、工業上きわめて有益である。

代理人 (7793) 弁理士 池田 憲 保

